

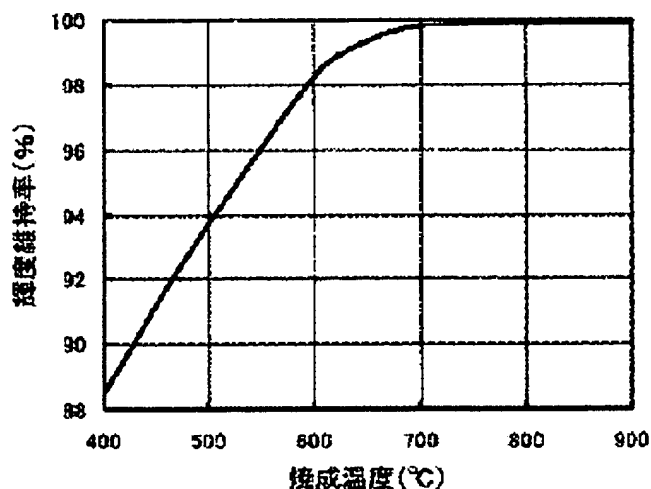
VACUUM ULTRAVIOLET-EXCITED FLUORESCENT SUBSTANCE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

Patent number: JP2002348570
 Publication date: 2002-12-04
 Inventor: SUMINOE TAKAFUMI; TATEIWA TOSHIAKI
 Applicant: NICHIA KAGAKU KOGYO KK
 Classification:
 - international: C09K11/08; C01G45/00; C09K11/64
 - european:
 Application number: JP20010159324 20010528
 Priority number(s): JP20010159324 20010528

Report a data error here

Abstract of JP2002348570

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a vacuum violet-excited fluorescent substance having luminance hardly reduced with time by vacuum ultraviolet rays, and further to provide a method for producing the vacuum violet-excited fluorescent substance. **SOLUTION:** This alkaline earth metal silicoaluminate fluorescent substance activated by europium or co-activated by the europium and manganese, and having the luminance hardly reduced with time by the vacuum ultraviolet rays is obtained by firing a raw material mixture in a reducing atmosphere, and further firing the fired product in an oxidizing atmosphere.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-348570

(P2002-348570A)

(43)公開日 平成14年12月4日(2002.12.4)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 9 K 11/08		C 0 9 K 11/08	B 4 G 0 4 8
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00	4 H 0 0 1
C 0 9 K 11/64	C P R	C 0 9 K 11/64	C P R
	C Q D		C Q D

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-159324(P2001-159324)

(22)出願日 平成13年5月28日(2001.5.28)

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 住江 孝文

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72)発明者 立岩 俊明

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA05 AB05 ACD8 AED5

4H001 CA04 CF02 XA08 XA12 XA13

XA14 XA20 XA38 XA56 YA25

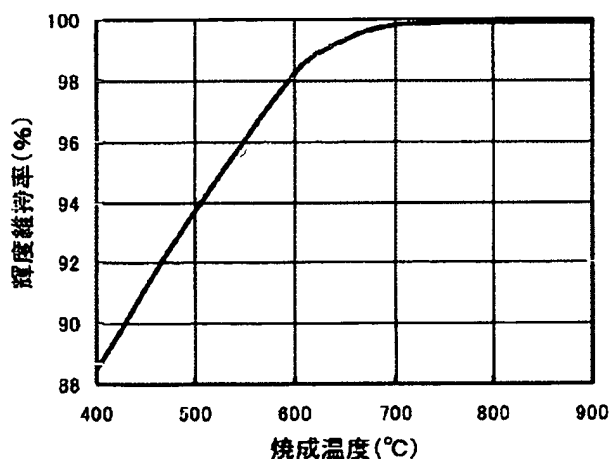
YA68

(54)【発明の名称】 真空紫外線励起蛍光体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】真空紫外線による輝度の経時劣化の少ない真空紫外線励起蛍光体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】原料混合物を還元性雰囲気で焼成した後、更に酸化性雰囲気で焼成することにより、真空紫外線による輝度の経時劣化の少ない、ユーロピウムで付活した、又はユーロピウムとマンガンを共付活したアルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ユーロピウムで付活した、又はユーロピウムとマンガンで共付活したアルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体からなる真空紫外線励起蛍光体の製造方法において、原料混合物を還元性雰囲気中で焼成した後、更に酸化性雰囲気中で焼成することを特徴とする真空紫外線励起蛍光体の製造方法。

【請求項2】 前記蛍光体の組成式が $a\text{MO} \cdot \text{MgO} \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{SiO}_2 : \text{Eu}_x, \text{Mn}_y$ (但し、MはBa、Sr及びCaから選ばれた少なくとも1種の元素、 $0.80 \leq a \leq 1.20$ 、 $3.0 \leq b \leq 7.0$ 、 $0.0001 \leq c \leq 2.0$ 、 $0.02 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 \leq y \leq 0.04$) で表されることを特徴とする請求項1に記載の真空紫外線励起蛍光体の製造方法。

【請求項3】 前記酸化性雰囲気が空気中であることを特徴とする請求項1乃至2に記載の真空紫外線励起蛍光体の製造方法。

【請求項4】 前記空気中での焼成温度が $500 \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲であることを特徴とする請求項3に記載の真空紫外線励起蛍光体の製造方法。

【請求項5】 請求項1乃至4の製造方法で得られる、前記酸化性雰囲気中で焼成後の蛍光体の真空紫外線励起による輝度が、前記還元性雰囲気中で焼成後の蛍光体に対し $50 \sim 90\%$ であることを特徴とする真空紫外線励起蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイパネル、希ガス放電ランプ等に使用される真空紫外線励起蛍光体及びその製造方法に係り、特に、これらの発光デバイスにおける輝度維持率が良好な真空紫外線励起蛍光体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プラズマディスプレイパネル（以下PDPとする）は、2枚のガラス板に挟まれた密閉ガス空間を隔壁で区切り、表示セルと呼ばれる微小な放電空間をマトリックス状に配置したものであり、各表示セルには赤、青、緑に発光する蛍光体が塗布されており、放電で発生する真空紫外線で励起され発光する。また、希ガス放電ランプは、ガラス管内壁に赤、青、緑に発光する蛍光体を混合した3色混合蛍光体が塗布されており、希ガス放電によって発生する真空紫外線で励起され発光する。従来、このような発光デバイスに使用される真空紫外線は光子エネルギーが大きいため、蛍光体に格子欠陥等が発生し、蛍光体の発光輝度が経時的に大きく低下するという問題があった。例えば、(H12照明学会研究会 MD-00-22 BAM系蛍光体の構造劣化)には、PDPやXe励起ランプなどの励起源であるXeの放射する真空紫外線により、BAM系蛍光体の発光輝度が低下することが報告されている。BaMgAl₁₀O

17:Eu蛍光体等のBAM系蛍光体を青色発光蛍光体としてPDPや希ガス放電ランプに使用した場合、他の発光色の蛍光体に比べ、真空紫外線励起による輝度の経時劣化が大きいことから、次のような問題があった。すなわち、PDPに使用した場合は、色度変化による色温度の低下や固定表示による焼き付けなどの問題があり、希ガス放電ランプに使用した場合は、点灯時、経時的に色度変化が起きる問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は上述した問題を解決することを目的とし、すなわち、真空紫外線による輝度の経時劣化の少ない、ユーロピウムで付活した、又はユーロピウムとマンガンで共付活したアルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体からなる真空紫外線励起蛍光体及びその製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は上述した問題を解決するために鋭意検討した結果、原料混合物を還元性雰囲気中で焼成した後、更に酸化性雰囲気中で焼成することにより、上記課題を解決することができることを見だし本発明を完成させるに至った。

【0005】すなわち、本発明の真空紫外線励起蛍光体の製造方法は、ユーロピウムで付活した、又はユーロピウムとマンガンで共付活したアルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体からなる真空紫外線励起蛍光体の製造方法において、原料混合物を還元性雰囲気中で焼成した後、更に酸化性雰囲気中で焼成することを特徴とする

【0006】また、本発明の真空紫外線励起蛍光体の製造方法は、前記蛍光体の組成式が $a\text{MO} \cdot \text{MgO} \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{SiO}_2 : \text{Eu}_x, \text{Mn}_y$ (但し、MはBa、Sr及びCaから選ばれた少なくとも1種の元素、 $0.80 \leq a \leq 1.20$ 、 $3.0 \leq b \leq 7.0$ 、 $0.0001 \leq c \leq 2.0$ 、 $0.02 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 \leq y \leq 0.04$) で表されることを特徴とする。

【0007】また、本発明の真空紫外線励起蛍光体の製造方法は、前記酸化性雰囲気が空気中であることを特徴とする。

【0008】さらに、本発明の真空紫外線励起蛍光体の製造方法は、前記空気中での焼成温度が $500 \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲であることを特徴とする。

【0009】上記製造方法により得られる本発明の真空紫外線励起蛍光体は、前記酸化性雰囲気中で焼成後の蛍光体の真空紫外線励起による輝度が、前記還元性雰囲気中で焼成後の蛍光体に対し $50 \sim 90\%$ であることを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の真空紫外線励起蛍光体は次のようにして得られる。例えば、蛍光体原料として、アルカリ土類金属化合物、珪素化合物、アルミニウム化合物、ユーロピウム化合物及びマンガン化合物を用いた

場合、各化合物について組成式 $a\text{MO} \cdot \text{MgO} \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{SiO}_2 : \text{Eu}_x, \text{Mn}_y$ (但し、MはBa、Sr及びCaから選ばれた少なくとも1種の元素、 $0.80 \leq a \leq 1.20$ 、 $3.0 \leq b \leq 7.0$ 、 $0.001 \leq c \leq 2.0$ 、 $0.02 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 \leq y \leq 0.04$) の割合になるように秤取し、混合するか、又はこれら蛍光体原料にフラックスを加えて混合し、原料混合物を得る。この原料混合物をルツボに充填後、還元性雰囲気中、 $1200 \sim 1600^\circ\text{C}$ で焼成し、冷却後、更に酸化性雰囲気中で焼成することにより、前記組成式で表される本発明の真空紫外線励起蛍光体を得る。

【0011】上記蛍光体原料として、次のような酸化物又は熱分解により酸化物となる化合物が好ましく用いられる。例えば、バリウム化合物として炭酸バリウム、酸化バリウム、水酸化バリウム等、ストロンチウム化合物として炭酸ストロンチウム、酸化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム等、カルシウム化合物として炭酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム等、マグネシウム化合物として炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム等、アルミニウム化合物として酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等、珪素化合物として二酸化珪素等、ユーロピウム化合物として酸化ユーロピウム等、マンガン化合物として炭酸マンガン、酸化マンガン等の化合物が好ましい。また、蛍光体原料として、アルカリ土類金属、珪素、アルミニウム、ユーロピウム及びマンガンの各元素を全部又は一部含む共沈物を用いることもできる。例えば、これらの元素を含む水溶液に炭酸塩等の水溶液を加えると共沈物が得られるが、これを乾燥又は熱分解して用いることができる。フラックスとしてはフッ化バリウム、フッ化マグネシウム、フッ化アルミニウム等のフッ化物が好ましく、蛍光体原料100重量部に対し0.01～1.0重量部の範囲で添加する。

【0012】上記蛍光体原料を混合した原料混合物、又は上記蛍光体原料に上記フラックスを加えて混合した原料混合物を還元性雰囲気中、 $1200 \sim 1600^\circ\text{C}$ で数時間焼成する。還元性雰囲気は、水素と窒素の混合ガス雰囲気が好ましく、水素濃度は0.1～10体積%の範囲とする。この段階で得られるアルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体は、真空紫外線励起による輝度の経時劣化が大きいため、更に酸化性雰囲気中で焼成する。酸化性雰囲気は、空気中又は酸素を含む不活性ガス雰囲気が好ましい。不活性ガスとしては、 N_2 、Ne、Ar等のガスを用いる。焼成温度は酸化性雰囲気中の酸素濃度によって異なるが、空気中で焼成する場合は、 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ の範囲がより好ましい。焼成温度が 500°C 未満では真空紫外線励起による輝度の経時劣化がまだ大きく、逆に 800°C を越えると蛍光体の輝度が低下するからである。

【0013】空気中での焼成温度を種々変えて、実施

例1と同様にして製造した本発明のユーロピウム付活アルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体について、焼成温度と輝度維持率の関係を図1に示す。輝度維持率の測定は次のように行う。①紫外線分光高度計を用いて、蛍光体測定試料を146nmの波長の真空紫外線で励起した時の相対輝度を測定し、次に、②同試料をKr-Xe-Heの混合ガスを4torr封入したガラス管へセットし、1.2Aの電流、130vの電圧で1時間アーク放電し、真空紫外線のみ照射して強制劣化させる。そして、③強制劣化させた試料を146nmの波長の真空紫外線で励起した時の相対輝度を測定し、③で得た測定値を②で得た測定値で除した値の百分率を求め、これを輝度維持率とする。この図から、空気中での焼成温度が 500°C 以上で輝度維持率が高くなっていることがわかる。しかしながら、焼成温度を上げると蛍光体の輝度が低下するため、焼成温度は $500 \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ の範囲がより好ましい。

【0014】次に、上記蛍光体について、還元性雰囲気中で焼成後の蛍光体と空気中で焼成後の蛍光体の146nm真空紫外線励起時の相対輝度を測定し、空気中で焼成後の蛍光体の相対輝度を還元性雰囲気中で焼成後の蛍光体の相対輝度で除した値の百分率を求め、これを輝度変化率とする。本発明の蛍光体の輝度変化率と輝度維持率の関係を図2に示す。この図から、蛍光体の輝度変化率が90%以下で輝度維持率が高いことがわかる。蛍光体の輝度変化率が50%未満の場合、得られる蛍光体の発光輝度が低いため、蛍光体の輝度変化率は50～90%の範囲が好ましい。

【0015】このように、ユーロピウム付活アルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体の製造方法において、原料混合物を還元性雰囲気中で焼成した後、更に空気中で $500 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することにより、真空紫外線励起による輝度の経時劣化の少ない蛍光体を得られ、この蛍光体の輝度変化率は50～90%の範囲であることがわかる。このことは、ユーロピウム及びマンガン付活アルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体においても同様である。

【0016】一般に、蛍光体励起に使用される紫外線は主として、高圧水銀灯からの365nm、低圧水銀蒸気放電から高効率に得られる253.7nm、同放電から一部放射されている184.9nm、キセノン放電から放射される146nmの紫外線があるが、紫外線の波長が短いほど、透過力が小さく、逆に紫外線の波長が長いほど透過力が大きくなる。すなわち、184.9nm或いは146nm等の真空紫外線で励起されるのは蛍光体の比較的表面付近である。従って、従来のように、原料混合物を還元性雰囲気中で焼成するだけでアルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体を製造すると、蛍光体の表面に還元された未反応分が残留し、蛍光体の輝度維持率が低下させるものと考えられる。これに対し、本発明のよ

うに更に酸化性雰囲気中で焼成することにより、蛍光体表面の残留成分が酸化され、或いは飛散することにより、蛍光体の輝度維持率が向上するものと考えられる。

【0017】本発明は、ユーロピウムで付活した、又はユーロピウムとマンガンで共付活したアルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体において効果は大きい、蛍光体中に珪素を含まないアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体については効果がなく、蛍光体の輝度維持率の向上が見られない。特に、本発明は、組成式が $a\text{MO} \cdot \text{MgO} \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{SiO}_2 : \text{Eu}_x, \text{Mn}_y$ (但し、MはBa、Sr及びCaから選ばれた少なくとも1種の元素、 $0.80 \leq a \leq 1.20$ 、 $3.0 \leq b \leq 7.0$ 、 $0.0001 \leq c \leq 2.0$ 、 $0.02 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 \leq y \leq 0.04$) で表されるアルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体において、有効である。

【0018】本発明は、原料混合物を還元性雰囲気中で焼成した後、更に酸化性雰囲気中で焼成することにより、蛍光体の輝度維持率が向上する。従って、従来のように原料混合物を還元性雰囲気中で焼成するだけで得たアルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体を還元性雰囲気中で焼成しても、本発明と同様に、蛍光体の輝度維持率が向上する。また、原料混合物を還元性雰囲気中で焼成して得られるアルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体の粒子表面にケイ酸系化合物、リン酸系化合物等を被覆した蛍光体を酸化性雰囲気中で焼成しても、同様に蛍光体の輝度維持率が向上する。この場合、被覆されていない蛍光体よりも高い温度で焼成することが望ましい。

【0019】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は具体的実施例のみに限定されるものではないことは言うまでもない。

【0020】

【実施例】【実施例1】

蛍光体原料として下記のことを秤量し、

BaCO_3 0.92モル
 $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.25モル
 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 5.00モル
 SiO_2 0.026モル
 Eu_2O_3 0.04モル

これらの全量100重量部に対し、フラックスとして0.03重量部の MgF_2 を添加し、磁性ポット中でボールミル混合する。原料混合物をアルミナ坩堝に充填し、水素濃度が3体積%の $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合ガスの還元性雰囲気中で1400℃で6時間焼成する。冷却後、さらに空気中で650℃で1時間焼成する。冷却後、湿式分散処理を行い、300メッシュの篩を通した後、脱水乾

燥する。このようにして、組成式が $0.92\text{BaO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.026\text{SiO}_2 : \text{Eu}_{0.08}$ で表される本発明のユーロピウム付活アルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体を得る。この蛍光体は真空紫外線励起で青色に発光する。

【0021】【実施例2】 SiO_2 を0.013モル使用する以外は実施例1と同様にして、組成式が $0.92\text{BaO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.013\text{SiO}_2 : \text{Eu}_{0.08}$ で表される本発明のユーロピウム付活アルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体を得る。

【0022】【実施例3】 SiO_2 を0.0065モル使用する以外は実施例1と同様にして、組成式が $0.92\text{BaO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.0065\text{SiO}_2 : \text{Eu}_{0.08}$ で表される本発明のユーロピウム付活アルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体を得る。

【0023】【実施例4】 SiO_2 を0.0013モル使用し、空気中での焼成温度を600℃にする以外は実施例1と同様にして、組成式が $0.92\text{BaO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.0013\text{SiO}_2 : \text{Eu}_{0.08}$ で表される本発明のユーロピウム付活アルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体を得る。

【0024】【実施例5】 SiO_2 を0.13モル使用し、空気中での焼成温度を600℃にする以外は実施例1と同様にして、組成式が $0.92\text{BaO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.13\text{SiO}_2 : \text{Eu}_{0.08}$ で表される本発明のユーロピウム付活アルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体を得る。

【0025】【実施例6】 SiO_2 を0.65モル使用し、空気中での焼成温度を600℃にする以外は実施例1と同様にして、組成式が $0.92\text{BaO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.65\text{SiO}_2 : \text{Eu}_{0.08}$ で表される本発明のユーロピウム付活アルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体を得る。

【0026】【実施例7】空気中での焼成温度を500℃にする以外は実施例1と同様にして、組成式が $0.92\text{BaO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.026\text{SiO}_2 : \text{Eu}_{0.08}$ で表される本発明のユーロピウム付活アルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体を得る。

【0027】【実施例8】 SiO_2 を0.013モル、 Eu_2O_3 を0.035モル使用し、さらに MnCO_3 0.01モルを加える以外は実施例1と同様にして、組成式が $0.92\text{BaO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.013\text{SiO}_2 : \text{Eu}_{0.07}, \text{Mn}_{0.01}$ で表される本発明のユーロピウム及びマンガン付活アルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体を得る。

【0028】【実施例9】 SiO_2 を0.013モル、 Eu_2O_3 を0.035モル使用し、さらに SrCO_3 0.01モルを加える以外は実施例1と同様にして、組成式が $0.92\text{BaO} \cdot 0.01\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.013\text{SiO}_2 : \text{Eu}_{0.07}$ で表され

るユーロピウム付活アルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体を得る。

【0029】【実施例10】 SiO_2 を0.013モル、 Eu_2O_3 を0.035モル使用し、さらに CaCO_3 0.01モルを加える以外は実施例1と同様にし、組成式が $0.92\text{BaO} \cdot 0.01\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.013\text{SiO}_2 : \text{Eu}_{0.07}$ で表されるユーロピウム付活アルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体を得る。

【0030】【比較例1】空気中での焼成をしない以外は実施例1と同様にし、組成式が $0.92\text{BaO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.026\text{SiO}_2 : \text{Eu}_{0.08}$ で表されるユーロピウム付活アルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体を得る。

【0031】【比較例2】空気中での焼成をしない以外は実施例8と同様にし、組成式が $0.92\text{BaO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.013\text{SiO}_2 : \text{Eu}_{0.07}, \text{Mn}_{0.01}$ で表されるユーロピウム及びマンガン付活アルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体を得る。

【0032】【比較例3】 SiO_2 を添加せず、空気中での焼成温度を500℃にする以外は実施例1と同様にし、組成式が $0.92\text{BaO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.08}$ で表されるユーロピウム付活アル

カリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得る。

【0033】【比較例4】 SiO_2 を添加せず、空気中での焼成をしない以外は実施例1と同様にし、組成式が $0.92\text{BaO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.08}$ で表されるユーロピウム付活アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得る。

【0034】実施例1～10及び比較例1～4で得られた真空紫外線励起蛍光体について、還元性雰囲気中で焼成後の蛍光体と空気中で焼成後の蛍光体の146nm真空紫外線励起時の相対輝度を測定し、輝度変化率を求める。また、得られた真空紫外線励起蛍光体の輝度維持率を測定し、結果を表1にまとめる。ここで、輝度変化率及び輝度維持率は前に記載した方法と同様に測定し算出したものである。この表から、本発明の真空紫外線励起蛍光体は、原料混合物を還元性雰囲気中で焼成するだけの比較例1、2に比べ、輝度維持率が高く、真空紫外線による輝度の経時劣化が少ないことがわかる。また、本発明は、比較例3、4のような蛍光体中に珪素を含まないアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体について効果はないが、実施例のようなアルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体において非常に効果が大いことがわかる。

【0035】

【表1】

	組成式中のd値 (SiO_2 量)	空気中の焼成温度 (℃)	輝度変化率 (%)	輝度維持率 (%)
実施例1	0.026	650	64.8	99.3
2	0.013	650	65.6	98.2
3	0.0065	650	63.6	99.2
4	0.0013	600	70.7	96.4
5	0.13	600	71.3	98.7
6	0.65	600	64.5	97.8
7	0.026	500	90.0	93.7
8	0.013	650	64.2	99.0
9	0.013	650	63.8	98.9
10	0.013	650	63.5	99.1
比較例1	0.026	—	—	88.5
2	0.013	—	—	87.2
3	—	500	98.0	86.9
4	—	—	—	88.7

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、原料混合物を還元性雰囲気中で焼成した後、更に酸化性雰囲気中で焼成することにより、真空紫外線による輝度の経時劣化の少ない、ユーロピウムで付活した、又はユーロピウムとマンガンを共付活したアルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体

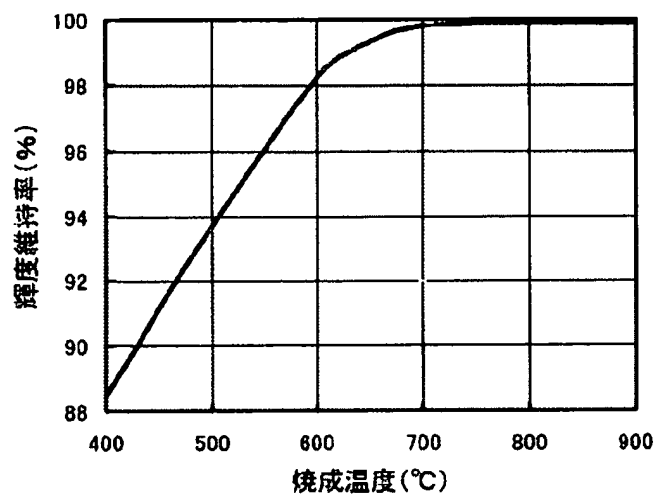
を製造することができ、これをPDP、希ガス放電ランプ等に用いた場合、色度変化等の問題のない発光デバイスを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】焼成温度と輝度維持率の関係を示す特性図

【図2】輝度変化率と輝度維持率の関係を示す特性図

【図1】



【図2】

